Thermoelektrische Kräfte in Elektrolyten.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD. LANDWIRTH. BIBL.

Von

Emil Podszus

aus Königsberg i. Pr.

Oberlehrer an der Oberrealschule zu Rixdorf-Berlin.

Tag der Promotion: 23. September 1908.

Referenten:

Professor Dr. **W. Nernst.**

Professor Dr. **M. Planck.**

Universitäts-Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N. 24,
Linienstraße 158.

Meinen Eltern.

Inhalt.

Seite

Geschichtliches 7
Apparatur 9
Elektroden 12
Lösungen 14
Meßmethode und Messung 16
Resultate 18
Konzentrationsketten 18
Ketten mit verschiedenen Lösungen 21
Ketten mit Metallelektroden 36
Wärmeleitung 44

Geschichtliches.

§ 1.

Thermoelektrische Kräfte von Elektrolyten gegen Elektrolyte sind schon mehrfach der Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Der erste, der derartige Versuche anstellte, war wohl Nobili[1]), der nur die qualitative Seite beachtete. Eine eingehendere Behandlung fanden dann die Erscheinungen bei Wild[2]), der die Flüssigkeiten vorsichtig übereinanderschichtete und an den Berührungsstellen erwärmte und mit dieser Methode einige Gesetzmäßigkeiten fand. Die auftretenden Kräfte waren nahezu der Temperaturdifferenz proportional und nahmen mit fortschreitender Diffusion ab. Dieses wurde von Becquerel[3]) bestätigt. Die Methode von Wild wurde weiter von Donle ausgearbeitet[4]), der sich besonders auf die Untersuchung von Sulfaten und Chloriden beschränkte. Er benutzte zum Teil die Methode von Wild, zum Teil eine besondere, bei der die Flüssigkeiten durch Kapillarrohre miteinander in Verbindung gebracht wurden. Die Resultate stimmten im wesentlichen mit denen von Wild überein. Eine Anzahl Chloride konnten der Größe der auftretenden Thermokräfte gemäß in eine Reihe geordnet werden, derart, daß der Strom stets von dem linksstehenden Salz zu dem rechtsstehenden floß. Weitere Untersuchungen stellte dann Bagard[5]) an, der die Umkehr der thermoelektrischen Kraft auch bei Elektrolyten zeigte. Ebenso gelang es, die

---

[1]) Nobili, vgl. Wiedemann, Galvanismus, 2, 317. 2. Aufl.

[2]) Wild, Pogg. Ann. 103, p. 353, 1858.

[3]) Becquerel, Ann. de Chim et de Phys. 8, p. 389, 1866.

[4]) Donle, Wied. Ann. 28, p. 574, 1886.

[5]) Bagard, Comptes rendus 116, p. 27, 1893. Ann. de Chim et de Phys. 3, p. 83, 1894.

Erscheinungen des Peltier- und Thomsoneffektes in ihren Grundzügen nachzuweisen[1]).

Alle diese Untersuchungen waren bei relativ konzentrierten Lösungen angestellt. Da bedeutete es einen wesentlichen Fortschritt für die Erkenntnis der Vorgänge in ungleich temperierten Lösungen, als Duane[2]), auf Anregung von Nernst, der zum ersten Male eine Theorie dafür aufstellte und experimentell prüfte[3]), verdünnte Lösungen (0,1—0,01 norm.) in äquivalenten Konzentrationen bei seinen Versuchen anwandte und damit einen Vergleich mit der von Nernst[3]) aufgestellten und von Planck[4]) mathematisch weiter ausgebauten Theorie für die Elektrizitätserregung in Elektrolyten ermöglichte. Die Lösungen befanden sich in heberförmigen Röhren und waren an feinen Öffnungen direkt miteinander in Berührung. Seine Untersuchungen ergaben eine vollständige Übereinstimmung mit der Theorie für Konzentrationselemente, jedoch zunächst eine bedeutende Abweichung für die elektromotorischen Kräfte, die bei verschiedenartigen Lösungen gleicher Konzentration auftraten, wenn man für die Berechnung nur Kräfte an den Berührungsstellen in Ansatz brachte. Die Werte waren meist zehnmal so groß als die berechneten. Das ließ vermuten, daß längs des Temperaturgefälles noch andere Kräfte wirken müßten, wie sie schon von Nernst[5]) vorausgesagt waren, die zu den auftretenden osmotischen Druckkräften hinzukommen und eine Potentialdifferenz an den Enden einer ungleich temperierten Lösung hervorrufen. Die Untersuchung von Duane erstreckte sich nur auf einige Säuren und Salze in gegenseitiger Verbindung. Daher erschien es nicht ohne Interesse, die Untersuchung weiter auszudehnen, insbesondere auf Salze ähnlicher chemischer Beschaffenheit untereinander, um mit veränderter Methode vielleicht etwas zur Aufklärung der wirkenden Kräfte beitragen zu können.

---

[1]) Schultz-Schellack, Pogg. Ann. 130, p. 467, 1870; 141, p. 469, 1878. Hoorweg, Wied. Ann. 9, p. 573, 1880.

[2]) Duane, Wied. Ann. 65, p. 375, 1898.

[3]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie 4, p. 129, 1889.

[4]) M. Planck, Wied. Ann. 39, p. 161; 40, p. 561, 1890; 44, p. 385, 1891.

[5]) Nernst, Vortrag, gehalten auf der Versammlung deutscher Naturforscher 1896. Beilage zu Wied. Ann. 58, 1896.

Apparatur.

§ 2. Das Thermoelement.

Das Thermoelement, das zur Aufnahme der Lösung dienen soll, mußte es ermöglichen, die Potentialdifferenz sofort nach Beginn der Diffusion zu beobachten, und mußte außerdem leicht zu füllen sein, damit bei jedem Versuch frische Lösung benutzt

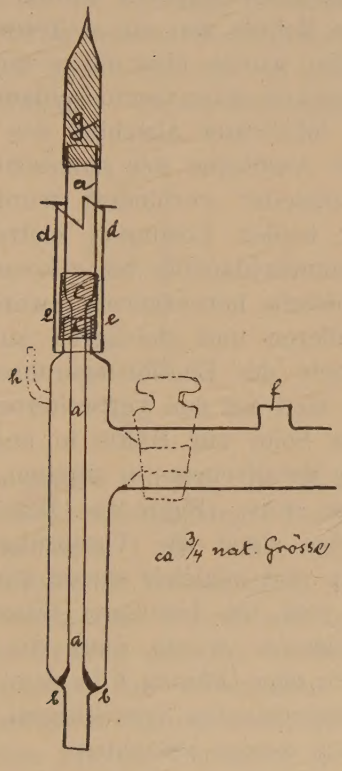


Fig. 1.

werden konnte. Zu dem Zwecke wurde ein $1^1/_2$ cm weites H-förmiges Glasrohr benutzt, dessen eine Hälfte Figur 1 darstellt. Die Länge der Schenkel betrug 8 cm, die des Mittelrohres 14 cm. Die beiden Schenkel waren vollkommen gleich gebaut. An dieselben waren unten zwei engere Röhren angesetzt von $2^1/_2$ cm Länge und 0,5 cm Durchmesser. In jedes

Schenkelrohr konnte ein zweites Glasrohr a von oben eingeführt werden, das denselben Durchmesser wie die Ansätze besaß, und das bis an die Zusammenschmelzstelle des weiten und engen Rohres (b) reichte. Dort befand sich ein Schliff im Innern des Rohres, der so gut abschloß, daß eine in das H-Rohr eingefüllte Lösung nur hinausfließen konnte, wenn das Einführungsrohr a gehoben wurde. Diese Ausflußstelle bildete die Berührungsstelle der beiden Lösungen, sobald das Rohr in eine zweite Flüssigkeit getaucht wurde. An das obere Ende des eingeführten Rohres war ein weiteres Rohr angeschmolzen, so daß es möglich wurde, über dieses und das verengerte obere Ende c des Schenkels einen Gummischlauch zu ziehen, wodurch ein vollständig luftdichter Abschluß des Innenraumes erreicht und damit das Ausfließen der eingeschlossenen Lösung beim Öffnen der „Lötstelle" verhindert wurde, so daß nur eine Berührung der beiden Lösungen eintreten konnte. Durch Dehnen des Gummischlauches bei c konnte eine beliebig weite Öffnung der Lötstelle hervorgerufen werden. Um diese nun besser zu regulieren und gleichgroß zu erhalten, waren an dem oberen Ende des Einführungsrohres zwei Vorsprünge d angebracht, die sich auf den verbreiterten Kantenflächen eines auf der oberen Seite zur Hälfte in entgegengesetzter Weise abgeschnittenen Metallrohres (e) stützten, das leicht beweglich darüber gezogen war. (Figur 2.) Beim Drehen des Metallrohres wanderten dann die Vorsprünge auf den schrägen Flächen empor, und zugleich wurde damit das Einschlußrohr emporgehoben, und die Lösungen traten in Berührung. In dieses Thermoelement wurde dann die Lösung II eingefüllt, und zwar durch eine Öffnung f in dem Verbindungsrohr, die durch einen Gummistopfen verschlossen wurde. Die Füllung beanspruchte nur wenige Sekunden.

Die Lösung I befand sich in 3 kleinen Bechergläsern. In Becherglas 1 und 2 derselben wurden die Schenkel des Thermoelements hineingesetzt. Um das Hineintreten der Flüssigkeit I in das Einschlußrohr zur Lötstelle zu verhindern und auch jede mögliche Leitung auszuschließen, wurde das Einschlußrohr oben durch einen geschlossenen Gummischlauch g überzogen, so daß die eingeschlossene Luft das Eintreten der Lösung in das Einschlußrohr unmöglich machte. Zum Beginn des Versuchs

wurde durch einen Druck auf den Gummischlauch ein Teil der Luft entfernt, damit die Lösung I bis zu einer bestimmten Höhe eintreten konnte, und dann die Lötstelle geöffnet. Es trat dann nur eine Berührung der Lösung ein und kein Durcheinanderfließen, wenn man zum Überfluß darauf achtete, daß Lösung II die spezifisch leichtere ist. Wenn an der Anordnung des Versuchs während seiner Dauer weiter nichts geändert wurde, so konnte sich ein vollständig stationärer Zustand der Diffusion ausbilden, wofür die Ruhelage des Galvanometers bei der Einstellung einen Beweis lieferte. Becherglas 2 und 3 wurden durch ein $1^1/_2$ cm weites Heberrohr, das ein oberes Ansatzrohr besaß, miteinander verbunden. Durch Ansaugen daran konnte

Fig. 2.

das Heberrohr bequem gefüllt werden. In Becherglas 1 und 3 wurden dann die Elektroden hineingehängt. Becherglas 2 wurde auf der Temperatur t_2 erhalten, 1 und 3 auf der Temperatur t_1, und zwar durch sie umspülende Wasserbäder, die durch Zufluß aus größeren, durch beständiges Rühren auf konstanter Temperatur gehaltenen Reservoiren gespeist wurden. Wegen des großen Leitungswiderstandes der verwandten Lösungen und des dadurch begrenzten Galvanometerausschlages mußten diese beiden Temperaturquellen für die Lötstellen t_1 und t_2 so nahe aneinander gebracht werden, als es möglich war. Um dann jeden Einfluß beider aufeinander, etwa durch Strahlung, zu vermeiden, wurde das heißere Wärmbad II in ein Dewarsches, durch einen Deckel verschlossenes Gefäß verlegt, dessen Inneres durch warmes Wasser von konstanter Temperatur gespeist wurde. Die Wärmquelle I war ein großer Wasserbehälter, in den die Elektrodengefäße und die Bechergläser 1 und 3 tauchten. Zur besseren Isolation war jedes Becherglas noch in ein

zweites, ein wenig größeres, hineingesetzt. Beide waren durch Stückchen Siegellack und eine dünne Luftschicht voneinander getrennt. Mit Watte bedeckte Deckel verminderten die Wärmeleitung und Wärmestrahlung nach oben. Der Wasserfluß verursachte keine Erschütterung, so daß die Diffusion regelmäßig verlaufen konnte. Ursprüngliche Versuche mit einem konstanten Wasserbad, in dem ein Rührer betätigt wurde, zeigten Störungen. Durch diese Anordnung war es möglich, die Temperatur für die Dauer des Versuchs konstant zu halten bis auf $^1/_{10}{}^0$, trotzdem die Einstellung des Temperaturgleichgewichtes oft ziemliche Zeit erforderte, und Erschütterungen zu vermeiden.

§ 3. Elektroden.

Als Elektrodenmaterial wurde Quecksilber, überschichtet mit Kalomel, benutzt. Versuche mit den von H. Jahn[1]) benutzten, mit einem elektrolytischen Überzug von Chlorsilber versehenen Silberelektroden gaben keine brauchbaren Resultate, da sie nicht konstant zu erhalten waren. Als statt des fein verteilten Chlorsilbers dann ein Überzug von geschmolzenem Chlorsilber hergestellt wurde, waren die Elektroden zwar konstant, jedoch war der Widerstand der Chlorsilberschicht, trotzdem sie außerordentlich dünn war, so bedeutend, daß sie nicht benutzt werden konnten. Daher wurden die schon so oft erprobten Quecksilber-Kalomelelektroden wieder benutzt. Bei der von Duane[2]) angewandten Form konnte man nicht sicher sein, ob beide Elektroden gleiche Temperatur besaßen, weil sie zu weit voneinander entfernt waren, und sie sich außerdem in verschiedenen durch eine Luftschicht getrennten Lösungen befanden. Der Temperaturkoeffizient von $Hg\,Hg_2\,Cl_2$ gegen ein Chlorid ist ziemlich beträchtlich, so daß eine Temperaturdifferenz von $^1/_{10}{}^0$ schon eine meßbare Potentialdifferenz ergibt. In der Tat besaßen beide Elektroden meist eine Potentialdifferenz von 4.10^{-4} V. Für diesen Zweck, bei dem es auf völlige Temperaturgleichheit ankam, die Elektroden also möglichst nahe aneinander gebracht werden müßten, wurde ihnen folgende Heber-

[1]) H. Jahn, Zeitschr. f. phys. Chemie 33, p. 545, 1900.
[2]) Duane, l. c., p. 378.

form (Figur 3) gegeben, deren seitliches Ansatzrohr sich leicht in die Bechergläser 1 und 3 hineinhängen ließ, während die Elektroden selbst dicht nebeneinander in fließendes Wasser tauchten. Ein 1 cm weites Glasrohr, in dessen unteres geschlossenes Ende ein kurzer Platindraht (Figur 3 a) eingeschmolzen war, wurde mit einem eben so weiten seitlichen Ansatzrohr versehen und dieses nach unten gebogen. Nachdem ein solches Ansatzrohr in die Flüssigkeit der beiden Bechergläser eingehängt war, wurde die Elektrode durch Ansaugen an dem oberen Ende b gefüllt und durch einen Verschluß in diesem Zustande erhalten. Die Ableitung von dem Platindraht

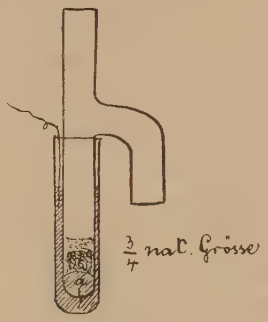


Fig. 3.

zum Galvanometer geschah durch einen Kupferdraht, der durch einen Quecksilbertropfen mit dem Platindraht leitend verbunden war. Die Isolation geschah anfangs durch ein über Kupfer- und Platindraht gezogenes dickes Glasrohr. Später tauchte die Elektrode in ein ein wenig weiteres kurzes Reagierrohr, auf dessen Grunde sich Quecksilber befand, in das der Zuführungsdraht mündete. Das Wasser des Temperaturbades umspülte dann dieses Reagierrohr. Zum Gebrauch wurde die Elektrode so weit mit Quecksilber, das mehrfach gereinigt war, gefüllt, bis der Platindraht bedeckt war, und dann nach einer Angabe von Sauer[1]) darüber etwas durch Schütteln mit der zu untersuchenden Lösung I und Kalomel fein verteiltes Quecksilber geschichtet. Das Kalomel war als rein von C. A. F. Kahlbaum bezogen und wurde nicht weiter umgearbeitet. Sogleich

[1]) Sauer, Zeitschr. f. phys. Chemie 47, p. 148, 1904.

nach der Füllung zeigten die Elektroden meist einen Unterschied von $5-1\times10^{-4}$ V. Schichtete man aber noch eine Schicht von mit der Lösung gewaschenem Kalomel darüber und ließ die Elektroden kurz geschlossen 1 bis 2 Tage stehen, so zeigten beide Elektroden bei gleicher Temperatur meist nur einen Unterschied von $5-1\times10^{-5}$ V. Oft war ihre Potentialdifferenz unmeßbar klein, wenigstens betrug sie nur einige Milliontel Volt. Jedoch war die Einstellung für verschiedene Lösungen verschieden, bei Säuren meist etwas schlechter. Derartige einmal eingestellte Elektroden waren sehr lange brauchbar. Bei den Chloriden genügte es manchmal, nur mehrfach neue Lösungen zuzuführen, um auch für ein anderes Chlorid brauchbare Elektroden zu erhalten. Wesentlich war es, während der Einstellungszeit, die Lösung ab und zu zu erneuern. Für die schwefelsauren Salze wurde anstatt Kalomel Hg_2SO_4 benutzt, sonst blieb die Anordnung dieselbe. Die Elektroden $Hg\,Hg_2SO_4$ zeigten nicht so gute Einstellung wie $Hg\,Hg_2Cl_2$.

Um die Elektroden vor der Messung kurzschließen zu können, wurde in ihr oberes offenes Ende ein $\frac{1}{\Pi}$-förmiges Rohr eingesetzt, welches eng genug war, daß zwischen dem Rohr und der Wandung der Elektrode noch ein Luftzwischenraum übrig blieb. Luftdicht miteinander verbunden wurden dann beide durch einen darüber gezogenen Gummischlauch. Durch den obersten Ansatz konnte, je nach Wunsch, die Flüssigkeit so weit hinaufgezogen werden, daß die Elektroden in Verbindung mit der Flüssigkeit waren, oder aber, daß zur Messung der Anfangspotentialdifferenz die Elektroden in sich kurzgeschlossen wurden. Die abseitige Lage der Elektroden hatte noch den Vorteil, daß sie ein etwaiges Hinüberdiffundieren der Lösung II nach der Elektrode von der Lötstelle aus so gut wie ausschloß.

Die Lösungen.

§ 4.

Zur Messung wurden meist 0,02 normale Lösungen benutzt, die auf folgende Weise hergestellt wurden. Bei den Chloriden wurden die von C. A. F. Kahlbaum als chemischrein bezogenen Salze (meistens Marke „Kahlbaum“) getrocknet und

ihren Äquivalentgewichten entsprechend abgewogen und damit eine $^1/_{10}$ normale Lösung hergestellt, indem sie bei bestimmter Temperatur zu einem wahren Liter aufgelöst wurden. Dann wurde diese Lösung mit einer eingestellten $^1/_{10}$ normalen Silberlösung nach Volhard verglichen. Bei nicht gut völlig wasserfrei zu erhaltenden Salzen wurden die Lösungen nur durch Titrieren nach Volhard eingestellt. Schließlich wurden durch Verdünnen in geeichten Meßkolben, die auf ihre Richtigkeit durch Auswägen mit Wasser bei bestimmter Temperatur geprüft wurden, die gewünschten Lösungen hergestellt. Bei den schwefelsauren Salzen mußte man sich mit dem Abwägen der wasserfreien vollkommen trockenen Salze und ihrem Auflösen zu einem Liter begnügen. Die Säuren wurden entweder nach Volhard eingestellt oder auf 0,1 normale Kalilauge bezogen und dann entsprechend verdünnt.

Es wurde besonderes Gewicht darauf gelegt, daß zu allen Lösungen destilliertes Wasser aus demselben Ballon benutzt wurde, wenigstens immer bei je zwei Lösungen, die gegeneinander zur Messung kamen. Zu dem Ende wurden die Säuren nur in ihrer konzentriertesten Form angewandt, die dann mit destilliertem Wasser (Leitfähigkeitswasser von Kahlbaum) auf die entsprechende Konzentration verdünnt wurden, da es sich herausstellte, daß die Potentialdifferenz nicht so sehr von der Konzentrationsverschiedenheit der Lösungen, sondern vielmehr von der Art der Substanzen abhängig war, die gelöst wurden. Daher wurde auch darauf verzichtet, das Wasser durchaus luftfrei zu machen, da es doch nicht möglich war, beide Lösungen in gleicher Weise von den gelösten Gasen zu befreien. Waren aber in jeder Lösung gleichviel gelöste fremde Substanzen derselben Art, die zu den zu untersuchenden Salzen keine chemischen Beziehungen hatten, so mußten die von ihnen herrührenden Kräfte, wenigstens, wenn die aufgelösten Mengen relativ geringe waren, sich gegenseitig nahezu aufheben. Die Versuche bestätigten in der Tat diese Vermutung, als mit verschiedenem Wasser hergestellte Lösungen andere Werte ergaben, die zwar auch untereinander übereinstimmten, als die in der vorher beschriebenen Weise hergestellten.

Meßmethode und Verlauf einer Messung.

§ 5.

Die Meßmethode war eine einfache Kompensationsmethode. An die Enden eines Siemensschen Stöpselrheostaten von 0,1 bis 10 000 E. Widerstand mit Abzweigungsmöglichkeit war als Vergleichselement ein Akkumulator gelegt, der zu Anfang und Schluß jeder Meßreihe mit einem Kadmium-Normalelement verglichen wurde. Die thermoelektrische Kette wurde dann von dem Rheostaten abgezweigt. Vollständige Kompensation zeigte ein empfindliches Drehspulgalvanometer von Siemens an. Zur Messung waren alle Widerstände bis auf die zehn kleinsten gezogen, so daß der Spannungsabfall unter Vernachlässigung des Widerstandes des Akkumulators bestimmt werden konnte für je 1 Einheit. Das Herausziehen der zur Kompensation nötigen Stöpsel veränderte diesen meist so wenig, daß der Einfluß auf die Rechnung meist vernachlässigt werden konnte. Nur bei größeren Kräften, z. B. bei mit Säuren und Basen kombinierten Salzen, war es nötig, noch eine Korrektion vorzunehmen. Vor jeder Messung wurde die Anfangspotentialdifferenz bestimmt und ebenso am Schluß jeder Messung. Für die Rechnung wurde im allgemeinen nur die letzte in Berücksichtigung gezogen, weil ihre Messung unmittelbar auf den Versuch folgte. Die vorher gemessene Größe diente nur zur Kontrolle, ob während des Verlaufes vielleicht Störungen vorhanden waren. Ursprünglich wurde nur mit dem Ausschlag des Galvanometers gemessen, doch erwies sich dies Verfahren als unzweckmäßig, da schon sehr kleine Ströme eine Polarisation der Elektroden hervorriefen, so daß die am Schluß gemessene Potentialdifferenz sich oft von der anfänglich gemessenen um einige Zehntausendstel Volt unterschied. Daher wurde sofort die auftretende Potentialdifferenz kompensiert und der verbleibende Rest durch Ausschlag bestimmt. Die Ablesungsmethode war eine objektive. Trotz der großen Empfindlichkeit des Galvanometers entsprach infolge des großen Widerstandes der verdünnten Lösung meist 1 Skalenteil zirka 1×10^{-4} V. Es war nicht möglich, noch weitere Rohre zu verwenden. Auch die Entfernung der beiden „Lötstellen“ war so

kurz als möglich bemessen, so daß der Widerstand nicht mehr verringert werden konnte. Da aber die Teilung der Skala ziemlich groß war, konnte man noch recht gut auf 1×10^{-5} V schätzen. Zur besseren Isolation und Vermeidung von Störungen waren sämtliche Teile der Leitung und ebenso die Stromschlüssel und Apparate auf Glas oder Porzellan gestellt und außerdem die Verbindungsstellen durch Wärmeschutz auf möglichst konstanter Temperatur gehalten, damit die doch in geringem Maße aus Teilen der Leitung auftretenden Thermoströme keinen Einfluß auf die Messung ausüben konnten.

Die Temperaturablesung geschah an zwei Thermometern, von denen das eine in halbe, das andere in ganze Grade geteilt war. Beide wurden mit einem Normalthermometer verglichen. Die Quecksilbergefäße befanden sich dicht neben den Lötstellen. Die Teilung gestattete noch eine gute Ablesung auf $^1/_{10}{}^0$. Eine genauere Ablesung war nicht nötig, da die Versuchsfehler ebensogroß waren.

§ 6. Ausführung einer Messung.

Nachdem die Gefäße sorgfältig gereinigt und mehrere Male mit den zu untersuchenden Lösungen ausgespült waren, wurden sie gefüllt (diese Operation nahm kaum drei Minuten in Anspruch) und in den Thermostaten eingesenkt. Das Thermoelement blieb zunächst noch außerhalb, da selbst die Luftblase keinen genügenden Abschluß gegen Leitung bot, sobald das Innere des Rohres feucht geworden war. Es wurde dann die Anfangspotentialdifferenz gemessen und dann das Thermoelement, sobald die Temperatur sich einigermaßen eingestellt hatte, und nachdem es sorgfältig außen und im Innenrohr mit Lösung I ausgespült war, eingesenkt. Nach einiger Zeit hatte sich die Temperatur relativ konstant eingestellt, so daß mit der Messung begonnen werden konnte. Durch Zusammendrücken des Gummischlauches g wurde die Luftblase entfernt und die Lötstellen durch Drehen des Metallrohres geöffnet, nachdem zuvor ungefähr der Widerstand gezogen war, der zur Kompensation gebraucht wurde. Die Öffnung war ziemlich groß, $1^1/_2$—2 mm, da eine solche eine konstantere Einstellung ergab. Gleichzeitig wurde der Kompensationskreis

geschlossen, so daß der Verlauf der Kraft sofort zu beobachten war. Es wurde dann so lange kompensiert, bis ein einigermaßen ruhiges Maximum sich eingestellt hatte. Der übrigbleibende Abstand von der Null-Lage wurde nach seiner Größe geschätzt. Darauf wurde sofort der Kompensationskreis geöffnet, die Lötstellen geschlossen und das Thermoelement aus dem Thermostaten gehoben, um sofort die Anfangspotentialdifferenz zu messen. Nach Entfernung der Lösungen und Füllung mit frischer Lösung konnte die Messung wiederholt werden. Ein vollständiger Versuch dauerte ca. $^1/_2$—1 Stunde.

Resultate.

§ 7. Konzentrationsketten.

Die Lösung im Thermoelement werde stets mit II und die außerhalb befindliche stets mit I bezeichnet; ferner bedeutet t_1 die Temperatur der kalten und t_2 die der warmen Lötstelle, P die gefundene Potentialdifferenz, A die am Anfang gemessene, E die am Schluß gemessene zufällige Potentialdifferenz der Elektroden. Der Pfeil gibt die Richtung der Kraft an der warmen Lötstelle an, und die Kraft werde positiv gerechnet, wenn der Strom an der warmen Lötstelle von II zu I geht. Es wurden zwei Messungsreihen ausgeführt mit verschieden hergestellten, aber in denselben Flaschen aufbewahrten Lösungen, die ziemliche Übereinstimmung zeigen.

Tabelle I.

I HCl 0,1 normal ← II HCl 0,01 normal

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	$P \times 10^{+4}$	$A \times 10^{+4}$	$E \times 10^{+4}$	ber. I $\alpha = 0{,}0053$	ber. II (Diss.berücks.)
18,5	36,45	17,95	3,54	0,84	0,839	4,38	4,25
18,85	43,55	24,70	4,31	1,77	1,92	5,37	5,23
19,0	53,55	33,65	5,19	1,67	1,65	6,15	5,97
18,9	59,6	40,7	5,74	—	5,8	6,30	6,10
19,0	63,45	44,75	5,737	1,69	1,61	6,56	6,37
19,15	70,7	51,55	5,74	1,49	1,39	6,34	6,12
19,35	75,8	56,45	5,62	5,7	5,5	5,83	5,66
19,8	78,7	58,9	5,33	—	5,0	5,50	5,34

Die eingerückten Zahlen rühren von der zweiten Messung her. Die Kraft stieg beim Öffnen zunächst etwas an, um dann einige Zeit konstant zu bleiben und langsam abzufallen. Bei höheren Temperaturen traten Schwankungen ein. Ein Vergleich mit den Zahlen von Duane[1]) zeigt, daß die vorhin gefundenen Zahlen etwas größer sind.

Duane beob.: H Cl 0,114 norm.
H Cl 0,009 norm.

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	$P \times 10^{+4}$	Pod (extrapol.) $\times 10^{+4}$
13,2	22,2	9,0	2,24	—
13,4	33,4	20,0	4,28	4,83
13,5	43,2	29,5	5,40	5,43
13,7	54,2	40,5	5,46	6,34
13,9	63,6	49,7	4,79	6,91
14,1	72,2	58,1	3,24	6,85

Die Ursache der Verschiedenheit liegt vermutlich in dem Umstande, daß Duane nicht bei jedem Versuch die Lösungen erneuert hat und offenbar infolge der Ausdehnung durch die Erwärmung immer etwas Lösung II in Lösung I hineingetrieben wurde. Ein Versuch in Duanescher Form ergab nur eine Differenz von höchstens 4—5 Proz. Allerdings waren die Werte kleiner als die zuletzt gemessenen, da infolge der Einstellung des Soretphänomens[2]) die Kraft mit der Zeit erheblich abnehmen muß, in diesem Falle außerdem noch mehr wegen der ausgleichenden Diffusion der Kontaktstellen. Leider gibt Duane nichts über die Herstellung der Lösungen und über die Größe der anfänglichen Potentialdifferenz an, so daß ein direkter Vergleich schwer möglich ist. Der Umkehrpunkt der elektrischen Kraft tritt auch ein, wenn auch bei etwas höherer Temperatur (bei ca. 65° [54° Duane]).

Die letzten beiden Reihen der Tabelle I geben berechnete Werte an. Dazu wurde folgende Formel, die nach einer kleinen Umrechnung aus dem von Duane[3]) aus der Formel von Nernst[4])

---

[1]) l. c., p. 384.
[2]) Soret, Wied. Ann. 1881. Nernst, Theoret. Chem., 5. A., 1907, p. 751.
[3]) Duane, l. c., p. 381.
[4]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 1889.

$$P = R\,\vartheta\,\frac{u - v}{u + v}\,\lg^{n}\,\frac{c_2}{c_1}$$

hergeleiteten Ausdruck entstanden ist:

$$E_2 - E_1 = R\,(t_2 - t_1)\,\lg^{10}\,\frac{c_2}{c_1}\,\left(1 - 2\,n_{18} - 2\,n_{18}\,\alpha\,(t_1 + t_2 + 255)\right)$$

Hierin bedeutet

$E_2 - E_1$ die Potentialdifferenz der an beiden Lötstellen auftretenden Kräfte,

$R = 0{,}0001983$, aus der Gaskonstanten infolge Umrechnung auf Volt und $\lg^{10}$ entstanden,

c_2, c_1 die Konzentrationen,

n_{18} die Überführungszahl des Anions bei 18°,

α dessen Temperaturkoeffizient für 18°,

t_2, t_1 die Temperaturen der Lötstellen.

Für die Überführungszahl des Anions wurde die durch die übereinstimmenden Messungen aus dem Laboratorium von H. Jahn und von Steel und Denison wohl ziemlich sichergestellte Zahl 0,166 benutzt. Der Temperaturkoeffizient wurde aus den Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeiten[1]) zu $\alpha = 0{,}0053$ berechnet. Duane gibt bei seiner Berechnung nicht die Überführungszahl an; sie ergibt sich aus seiner Berechnung zu 0,179, ein Wert, der zusammen mit dem von ihm berechneten Werte von $\alpha = 0{,}005$ erheblich andere Potentialdifferenzen liefert. Die berechneten Zeilen zeigen gegenüber den Messungen Abweichungen, welche die Versuchsfehler übersteigen. Und in der Tat kann die Übereinstimmung auch keine vollständige sein, da die Theorie vollständig dissoziierte Lösungen verlangt und außerdem gleiche Wanderungsgeschwindigkeiten in beiden Lösungen, was sicher nicht streng der Fall ist. Da die 0,1 normale Lösung noch nicht vollständig dissoziiert ist, werden die bei niedriger Temperatur auftretenden Kräfte stärker abweichen müssen als die bei höherer Temperatur auftretenden, was mit der Messung auch übereinstimmt, da sich bei den höheren Temperaturen die gefundenen Werte bis an die Grenze der Versuchsfehler den berechneten nähern. Betrachtet man noch weiterhin den Umstand, daß infolge der unvollkommenen Dissoziation auch in

[1]) F. Kohlrausch, Ber. Berl. Akad. d. Wiss. 1901, p. 1026; 1902, p. 572.

beiden Temperaturgefällen verschiedene Kräfte auftreten müssen, so kann man wohl annehmen, daß daraus die immerhin kleinen Abweichungen zu erklären sind. Eine rechnerische Korrektion war nicht möglich, da die Abhängigkeit der Temperaturkoeffizienten der Überführungszahl und der Ionenbeweglichkeiten von der Konzentration nicht genügend bekannt ist. Jedenfalls ist durch eine andere Wahl des Temperaturkoeffizienten der Überführungszahl keine bessere Übereinstimmung zu erreichen, was darin seinen Grund haben kann, daß der benutzte Wert nahezu richtig ist, zumal die aus dem vorhin angegebenen Wert berechnete Temperatur des Maximums = 65 fast vollständig mit der Beobachtung übereinstimmt nnd außerdem von dem Konzentrationsverhältnis innerhalb der Grenzen, in denen die Überführungszahl konstant ist, unabhängig ist. Die Temperatur des Maximums berechnet sich aus

$$\frac{dE}{dt_2} = R \lg^{10} \frac{c_2}{c_1} \left(1 - 2n_{18} - 2u_{18}\, \alpha\, (2t_2 + 255)\right) = 0.$$

Ketten mit verschiedenartigen Lösungen.

§ 8.

Die Konzentration beider Lösungen ist gleich.

$$c = 1000\, n = 0{,}02.$$

Tabelle II.

I K Cl | II H Cl →

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	$P \times 10^{+4}$	$A \times 10^{+4}$	$E \times 10^{+4}$	a	ber.
18,1	27,4	9,3	— 33,34	1,43	1,43	— 3,55	— 2,5
17,7	35,0	17,3	— 61,52	0,204	0,204	— 3,55	— 7,9
18,15	43,35	25,2	— 95,00	0,20	0,403	— 3,77	— 13,7
18,4	53,6	35,2	— 122,00	0,14	0,20	— 3,50	— 19,3

K Cl | Na Cl ←

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	$P \times 10^{+4}$	A	E	a	
15,3	44,1	28,8	+ 1,00	0	0,05	+ 0,035	+ 1,00
15,3	54,5	39,2	+ 2,3	0,2	0,0	+ 0,057	+ 2,4

K Cl ← NH_4 Cl

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	$P \times 10^{+4}$	A	E	a	ber.
15,3	27,0	11,7	+ 3,9	0,61	0,61	+ 0,33	+ 0,5
15,5	34,8	19,3	+ 6,83	0,2	0,2	+ 0,35	+ 0,7
14,8	48,1	33,3	+ 11,3	0	0	+ 0,34	+ 1,1

K Cl ← Li Cl

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	
14,0	38,2	24,2	+ 7,95	1,02	0,71	+ 0,33	+ 2,55
15,7	42,05	26,35	+ 9,65	1,12	1,22	+ 0,37	+ 2,7

NH_4 Cl → H Cl

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	
18,3	27,75	9,45	— 36,0	0,04	0	— 3,77	— 4,59
18,85	43,75	24,9	— 88,9	0,1	0	— 3,58	— 10,5
19,15	55,35	36,2	— 129,6	0,4	0,41	— 3,6	— 19,0

NH_4 Cl → Na Cl

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	
18,7	30,3	11,6	— 3,26	0	0	— 0,28	+ 0,5
18,8	43,5	24,7	— 6,32	0	0	— 0,28	+ 0,9

NH_4 Cl ← Li Cl

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	
19,1	50,6	31,5	+ 3,42	0,41	0,55	+ 0,11	+ 3,2

Na Cl ← Li Cl

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	
19,8	47,3	27,5	+ 7,65	2,65	3,06	+ 0,280	+ 2,3

Na Cl → H Cl

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	
19,9	39,7	19,8	— 67,0	3,06	4,1	3,4	— 8,6
20,1	55,6	35,5	— 122,5	3,5	3,06	3,45	— 16,9

Tabelle III.

$\frac{1}{2}K_2SO_4$ → $\frac{1}{2}H_2SO_4$

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	ber.
18,8	63,3	44,5	— 159,2	3,7	3,95	— 3,60	— 76,5
17,8	60,8	43,0	— 162,0	3,47	2,65	— 3,76	— 74,4

$\frac{1}{2}K_2SO_4$ ← $\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
17,85	40,0	22,15	+ 6,72	1,02	1,02	+ 0,304

$\frac{1}{2}K_2SO_4$ ← $\frac{1}{2}Na_2SO_4$

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	
18,6	48,1	29,5	+ 7,34	2,2	2,40	+ 0,25	+ 3,96

$\frac{1}{2}Na_2SO_4$ → $\frac{1}{2}H_2SO_4$

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	
19,2	31,5	12,3	— 43,8	1,43	2,04	— 3,64	— 13,3
18,7	45,5	26,8	— 101,0	0,20	1,04	— 3,70	— 47,5
18,9	55,4	36,5	— 135,8	1,63	1,43	— 3,74	— 75,0

$\frac{1}{2}Na_2SO_4$ ← $\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
19,1	44	24,9	+ 3,36	2,2	2,1	+ 0,135

$\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$ → $\frac{1}{2}H_2SO_4$

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
19,1	52,4	33,3	— 129,5	0,82	0,82	— 3,9

Tabelle IV.

$\frac{1}{2}Na_2SO_4$ → NH_4Cl

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
19,1	46,9	27,8	— 15,5	1,8	1,6	— 0,56
19,25	37,25	18,0	— 10,4	1,6	2,2	— 0,57

$\frac{1}{2}$ Na_2SO_4 → KNO_3

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	ber.
19,1	50,1	31,0	— 6,12	1,6	1,8	— 0,2	

NH_4Cl ← KNO_3

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
18,9	32,0	13,1	+ 4,78	0,1	0	+ 0,365
19,0	47,1	28,1	+ 10,3	+ 0,1	— 0,1	+ 0,366

KCl → KJ

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	
17,6	34,3	16,7	— 3,51	0,41	0,31	— 0,21	— 0,65
17,9	48,4	30,5	— 7,75	0,14	0	— 0,25	— 1,61
17,9	56,3	38,4	— 9,17	0	0	— 0,24	— 1,87

KCl ← $\frac{1}{2}$ K_2SO_4

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
18,4	33,8	15,4	+ 9,17	0,41	0,41	+ 0,60
18,6	47,6	29,0	+ 17,93	0,81	0,61	+ 0,62

KCl ← KOH

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a	
18,2	30,7	12,6	+ 46,46	0,2	0,61	+ 3,7	+ 1,87
18,8	42,6	23,8	+ 90,1	0,2	0,41	+ 3,78	+ 1,13
18,0	50,3	32,3	+ 120,5	0,92	1,22	+ 3,73	+ 1,80

Tabelle V.

KCl 0,02 norm. → HCl 0,01 norm.

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
17,8	32,7	14,9	— 49,0	0,81	0,81	— 3,06
18,7	55,6	36,9	— 112,4	0,81	0,21	— 3,05
20,2	53,5	33,3	— 102,6	3,9	3,1	— 3,08

KCl 0,02 → HCl 0,03

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
20,3	43,3	23,0	— 81,3	0,81	0,81	— 3,53
20,3	30,4	10,1	— 35,8	1,63	1,22	— 3,50

HCl 0,02 → HCl 0,05

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
20,3	44,5	24,2	— 81,1	1,01	0,81	— 3,40

HCl 0,02 → HCl 0,1

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
20,4	42,6	22,2	— 76,8	1,43	1,63	— 3,46

Tabelle VI.

KCl 0,02 → $^1/_2$ $CuCl_2$ 0,02

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
18,5	42,1	23,6	— 4,9	—	—	— 0,21

KCl 0,02 → $^1/_2$ $MgCl_2$ 0,02

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
19,1	41,3	22,2	— 3,0	—	—	— 0,135

KCl 0,02 → $^1/_2$ $BaCl_2$ 0,02

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
20,1	29,5	9,4	— 3,26	—	—	— 0,34
20,1	35,8	16,8	— 5,3	—	—	— 0,33
20,3	51,1	31,8	— 10,3	—	—	— 0.32

KCl 0,02 → $^1/_3$ $FeCl_3$ 0,02

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	P	A	E	a
18,9	43,6	24,7	— 51,0	—	—	— 2,06

§ 9.

In diesen Tabellen bedeutet:

t_1, t_2 die Temperatur der Lötstelle,

$t_2 - t_1$ ihre Differenz,

P die gemessene Potentialdifferenz, schon vermindert um die Anfangspotentialdifferenz,

A u. E die am Anfang und Schluß gemessene Potentialdifferenz,

a die Erhöhung pro 1 Grad (siehe folg.).

Ein Vergleich der vorliegenden Messungen mit denjenigen von Duane zeigt, daß die mit Säuren kombinierten Ketten sämtlich größere Werte ergeben haben, während bei Basen kleinere auftreten, z. B.

K Cl — H Cl (Tabelle II)

$t_2 - t_1$	beob.	Duane beob.
20°	— 75,7	— 54,4 (interpoliert),

während ein früherer Versuch, bei dem nicht auf sorgfältige Herstellung beider Lösungen aus dem gleichen Wasser geachtet wurde, und die Lösungen nicht bei jedem Versuch erneuert wurden, sich ein Wert — 64 ergab. Infolge der Abnahme des Wertes von a bei Duane mit steigender Temperatur kann man wohl annehmen, daß Duane nicht bei jedem Versuch frische Lösung benutzt hat, so daß die Abnahme durch die Einstellung des Soretschen Phänomens erklärt ist. Eine genaue Übereinstimmung wird schwer zu erreichen sein, da geringe Verunreinigungen hier noch viel größeren Einfluß ausüben als bei Leitfähigkeitsbestimmungen, weil die dadurch hervorgerufenen Kräfte recht beträchtliche sein können, die dazu noch von der Konzentration unabhängig sind, wie Duane gezeigt hat, und ich durch eine frühere Messung bestätigen konnte.

Die Potentialdifferenz ist, wie aus den Zahlen a folgt, innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler der Temperaturdifferenz proportional. Die einzelnen Abweichungen sind wohl fast ganz aus der verschiedenartigen Einstellung des Soret-Phänomens zu erklären, denn es wurde leider die warme und kalte Lösung nicht kurz vor der Messung zusammengebracht, so daß es wohl möglich erscheint, daß die Kräfte sich etwas verringert haben. Oft dauerte die Temperatureinstellung $^1/_2$ bis $^3/_4$ Std.

Die Potentialdifferenz ist wesentlich abhängig von der chemischen Beschaffenheit des gelösten Stoffes. Säuren und Basen geben fast gleichgroße, aber entgegengesetzte Kräfte, wenn sie mit Neutralsalzen kombiniert werden. Die Kräfte der Salze der gleichen Säure ordnen sich je nach der chemischen Natur des Kations in eine Reihe, die im allgemeinen dem periodischen System entspricht, soweit man aus den vorliegenden Messungen schließen darf.

Die letzte Zeile gibt unter ber. die aus den Potentialdifferenzen an den Lötstellen nach der Formel von Planck[1]) berechneten Werte an, die bei den Säuren und Basen nicht einmal der Größenordnung nach mit den beobachteten übereinstimmen. Planck gibt für die elektromotorische Kraft an der Berührungsstelle zweier gleichkonzentrierter Elektrolyte folgende Formel an:

$$E = R\,\vartheta \lg^n \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1}$$

u_1 und u_2 = Beweglichkeiten des Kations,
v_1 und v_2 = Beweglichkeiten des Anions,
ϑ die absolute Temperatur.

Wir haben hier fast nur Lösungen mit gleichem Anion, so daß der Ausdruck für $v_2 = v_1 = v$ folgende Form annimmt:

$$E = R\,\vartheta \lg^n \frac{u_1 + v}{u_2 + v} = R\,\vartheta \lg^n \frac{\lambda}{\lambda'},$$

wenn λ und λ' die Äquivalentleitfähigkeiten von Lösung I und II sind. Wird einmal

$$\vartheta_1 = 273 + t_1$$

und

$$\vartheta_2 = 273 + t_2,$$

dann

$$\lambda_t = \lambda_{18}\left(1 + \alpha\,(t_1 - 18) + \beta\,(t - 18)^2\right)$$

gesetzt, so erhält man für die thermoelektrische Kraft:

$$E_2 - E_1 = R\left(\vartheta_2 \lg \frac{\lambda_2}{\lambda_2'} - \vartheta_1 \lg \frac{\lambda_1}{\lambda_1'}\right)$$

$$= R\left\{(t_2 - t_1) \lg \frac{\lambda_{18}}{\lambda_{18}'} + \vartheta_2 \lg \frac{1 + \alpha\,(t_2 - 18) + \beta\,(t_2 - 18)^2}{1 + \alpha'\,(t_2 - 18) + \beta'\,(t_2 - 18)^2}\right.$$

$$\left. - \vartheta_1 \lg \frac{1 + \alpha\,(t_1 - 18) + \beta\,(t_1 - 18)^2}{1 + \alpha'\,(t_1 - 18) + \beta'\,(t_1 - 18)^2}\right\} \quad \ldots \quad (1)$$

Die Werte von α und α' wurden den Messungen von Déguisne[2]) entnommen.

Für zweiwertige gleiche Anionen, mit einwertigen Kationen verbunden, ergab sich aus den Ableitungen von K. R. Johnson[3]) aus seiner Formel

---

[1]) M. Planck, Wied. Ann. 40, p. 574, 1890.
[2]) C. Déguisne, Diss. Straßburg 1895.
[3]) Drud. Ann. 14, p. 995, 1904.

$$\frac{U_2\, e^{p\,.\,k\,.\,(\varphi_2-\varphi_1)} - U_1}{V_2 - V_1\, e^{q\,.\,k\,.\,(\varphi_2-\varphi_1)}} = \frac{q}{p} \cdot \frac{\lg n \frac{c_2}{c_1} - q\,.\,k\,.\,(\varphi_2-\varphi_1)}{\lg n \frac{c_2}{c_1} + p\,.\,k\,.\,(\varphi_2-\varphi_1)} \cdot \frac{\frac{c_2}{c_1} e^{p\,.\,k\,.\,(\varphi_2-\varphi_1)} - 1}{\frac{c_2}{c_1} - e^{q\,.\,k\,.\,(\varphi_2-\varphi_1)}}$$

für

$$c_2 = c_1 = c, \quad p = 1, \quad q = 2, \quad U_2 = u_2\,.\,c, \quad U_1 = u_1\,.\,c, \quad V_2 = {}^1/_2\,v\,.\,c, \quad V_1 = {}^1/_2\,v\,.\,c, \quad K = \frac{\varepsilon}{R},$$

für die elektromotorische Kraft an der Berührungsstelle zweier gleichkonzentrierter Lösungen mit demselben zweiwertigen Anion

$$E = \frac{R\,\vartheta}{\varepsilon} \lg n \frac{u_1 + 2\,v}{u_2 + 2\,v}$$

und analog für Lösungen mit demselben zweiwertigen Kation:

$$E = \frac{R\,\vartheta}{\varepsilon} \lg n \frac{2\,u + v_2}{2\,u + v_1}.$$

Setzt man

$$u_1 + 2\,v = l_1,$$
$$u_2 + 2\,v = l_2,$$

so ergibt sich für die thermoelektrische Kraft eine analoge Formel wie (1). Die zugehörigen Koeffizienten α und β berechnen sich aus den Temperaturkoeffizienten der Wanderungsgeschwindigkeiten. Diese so berechnete Potentialdifferenz entspricht jedoch nicht den tatsächlichen Verhältnissen, da diese Elektrolyte stufenweise dissoziiert sind.

§ 10.

Da die auftretenden Potentialdifferenzen sich nicht aus denjenigen der Berührungsstellen berechnen lassen, so müssen im Temperaturgefälle noch weitere Kräfte wirken, die sich zu jenen addieren, die schon Nernst[1]) vorausgesagt hat. Gestützt wird diese Auffassung durch die Resultate von Tabelle V, welche zeigen, daß trotz weitgehender Veränderung des Konzentrationsverhältnisses sich die gefundenen Werte nicht erheblich unterscheiden, im allgemeinen nur etwas kleiner werden. Offenbar verändert sich dabei nur wesentlich die Potentialdifferenz der Berührungsstellen, während die in den Temperaturgefällen auf-

[1]) Nernst, l. c.

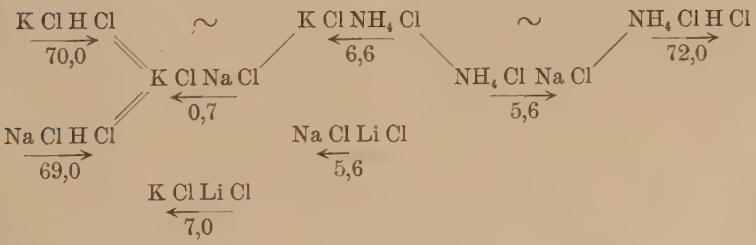
tretenden Kräfte nahezu dieselben bleiben. Einen treffenderen Beweis liefern jedoch die Tabellen II und III und noch mehr IV, welche zeigen, daß die auftretenden Kräfte vollkommen additiv sind, wenn man von den Abweichungen absieht, die durch die Versuchsfehler bedingt sein können. Die thermoelektrischen Kräfte befolgen also eine Spannungsreihe, wie von vornherein zu erwarten war, wenn man sie als hauptsächlich aus dem Temperaturgefälle herrührend annahm. Bei Tabelle II und III sind die Kräfte an den Berührungsstellen auch additiv, wie sich einsehen läßt, wenn man die Potentialdifferenz so schreibt:

$$E = R\,\vartheta \lg \lambda - R\,\vartheta \lg \lambda' = A_1 - A_2,$$

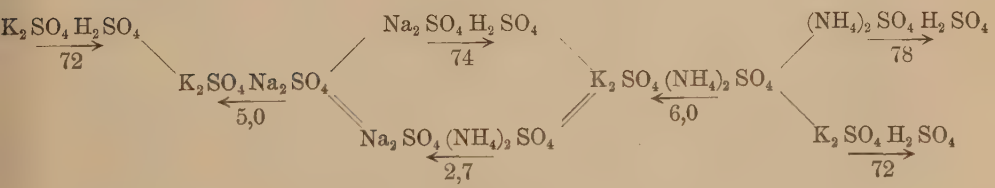
nicht aber bei Tabelle IV. Die an den Berührungsstellen wirkenden Kräfte sind meist im Verhältnis zu den anderen Kräften klein, so daß sie das Bild nicht wesentlich trüben.

Beispiele (umgerechnet auf 20° Temperaturdifferenz aus einem Mittelwert).

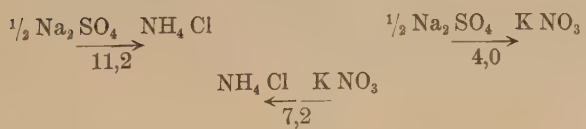
I.



II.



III.



Die Übereinstimmung wird etwas besser, wenn die Potentialdifferenzen der Berührungsstellen abgezogen werden, welche bei den Neutralsalzen relativ groß sind. Da diese aber infolge der für diesen Zweck nicht genügenden Kenntnis der Temperaturkoeffizienten auch nicht genau sich berechnen lassen, so ist keine bessere Übereinstimmung zu erreichen, zumal die kleineren Kräfte mit einem ziemlichen relativen wahrscheinlichen Fehler behaftet sind. Die Messungen der Tabelle VI sind nicht kontrolliert und daher weniger sicher.

Die Kräfte, die in Lösungen von Salzen derselben Säure bei einem Temperaturgefälle auftreten, lassen sich nach dem Kation ordnen in folgende Reihe:

$$\underset{\text{einwertig}}{\text{Li } NH_4 \text{ Na K}} \mid [\underset{\text{zweiwertig}}{\text{Mg Cu Ba}} \quad \underset{\text{dreiwertig}}{\text{Fe}} \quad] - H$$

Die Stellung von Li und NH_4 und ebenso von Na K ist dicht nebeneinander, so daß sie nicht ganz gesichert erscheint. Ebenso besteht folgende Reihe SO_4 Cl J.

Die Daten reichen nicht aus, um aus dieser bemerkenswerten Anordnung weitere Schlüsse zu ziehen. Um die vorher genannten Fehlerquellen zu vermeiden, ihren Einfluß zu schätzen und eine bessere Übereinstimmung zu erreichen, wurden einzelne Messungen wiederholt, zumal bei höheren Temperaturen trotz der Konstanz der Temperatur Schwankungen auftraten, die offenbar in Strömungsvorgängen innerhalb der Lösung ihren Grund haben müssen. Zu dem Ende wird die warme und kalte Lösung erst im Augenblick der Messung zusammengebracht. Dieses kann leicht dadurch erreicht werden, daß vor das Rohr des vorher beschriebenen Thermoelements ein Glashahn (vgl. Fig. 1) angebracht wird, der erst geöffnet wird, wenn kurz vor der Messung in das Horizontalrohr die kalte Lösung eingefüllt ist. Ein seitlich angesetztes Rohr h gestattete den Druckausgleich nach außen. Bei der Messung wurde es geschlossen. Das gleiche gilt für das zweite Verbindungsrohr, in dem die heiße und kalte Lösung auch erst im Moment der Messung zusammengebracht werden. Es wurden folgende Werte erhalten:

K Cl → H Cl

t_1	t_2	$t_1 - t_2$	$P \times 10^4$	a
10,1	32,6	22,5	80,1	3,58
10,3	42,9	32,6	118,8	3,65
10,3	55,7	45,4	160,3	3,53
				3,585

K Cl ← Na Cl

t_1	t_2	$t_1 - t_2$	$P \times 10^4$	a
10,1	47,75	37,65	4,2	0,112

Na Cl → H Cl

t_1	t_2	$t_1 - t_2$	$P \times 10^{-4}$	a
9,8	42,85	33,05	120,00	3,64
9,8	51,6	41,8	154,7	3,70
				3,67

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß der Einfluß nicht sehr beträchtlich ist. Sie sind etwas größer geworden und stimmen miteinander etwas besser überein. Es steht zu vermuten, daß auch die anderen Werte etwas zu korrigieren sind. Die vorhin gezogenen Schlüsse werden daher bestätigt.

§ 11.

Nernst[1]) nimmt an, daß die im Temperaturgefälle wirkenden Kräfte innerhalb gewisser Grenzen proportional dem Temperaturgefälle sind. Wir schließen die Betrachtung an ein Koordinatensystem an, dessen x-Achse durch einen Flüssigkeitszylinder geht, in dem die Temperatur nur von x abhängt. Es seien dann in der Volumeinheit vorhanden n, n_1, n_2 . . . . . Kationen mit den Valenzen a, a_1, a_2 . . . . . und den Beweglichkeiten u, u_1, u_2 . . . . . und ν, ν_1, ν_2 . . . . . Anionen mit den Valenzen a', a_1', a_2' . . . . . und den Beweglichkeiten v, v_1, v_2 . . . . . Die zugehörigen osmotischen Drucke seien dann p, p_1 . . . . . und q, q_1, q_2 . . . . . , dann ist die Menge der durch den Querschnitt ds in der Zeit dt hindurchgehenden Kationen

[1]) l. c.

$$-u\left(\frac{\partial p}{\partial x}+\varepsilon a n\frac{\partial \varphi}{\partial x}+k n\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right) ds\, dt$$

und der Anionen

$$-v\left(\frac{\partial q}{\partial x}-\varepsilon a' \nu\frac{\partial \varphi}{\partial x}+K' \nu\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right) ds\, dt,$$

wenn ϑ die absolute Temperatur bedeutet und φ das von den elektrischen Kräften herrührende Potential. Diese Ionen führen durch den Querschnitt in der Zeit dt folgende Elektrizitätsmenge

$$\left\{-a\varepsilon u\left(\frac{\partial p}{\partial x}+\varepsilon a n\frac{\partial \varphi}{\partial x}+k n\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)+a'\varepsilon v\left(\frac{\partial q}{\partial x}-\varepsilon a' \nu\frac{\partial \varphi}{\partial x}+k' \nu\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)\right\} ds\, dt.$$

Setzen wir zur Abkürzung

$$\begin{array}{lll} \Sigma a u p = P & \Sigma a u n = X & \Sigma a^2 u n = U \\ \Sigma a' v q = Q & \Sigma a' v \nu = Y & \Sigma a'^2 v \nu = V \end{array}$$

und

$$\begin{aligned} \Sigma a u n k &= K \\ \Sigma a' v \nu k' &= K', \end{aligned}$$

so erhalten wir für die durch den Querschnitt 1 in der Zeiteinheit hindurchgegangene Elektrizitätsmenge, der Stromdichte J,

$$J = -\varepsilon\left\{\frac{\partial (P-Q)}{\partial x}+\varepsilon (U+V)\frac{\partial \varphi}{\partial x}+(K-K')\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right\}.$$

Für $J = 0$ erhält man daraus für die auftretende Potentialdifferenz

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{1}{\varepsilon}\left\{\frac{1}{u+v}\frac{\partial (P-Q)}{\partial x}+\frac{K-K'}{u+v}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right\}. \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Solange U und V, K und K' von ϑ und x unabhängig sind, also konstant sind, läßt sich der Ausdruck integrieren, und man erhält für die zwischen den Enden eines Temperaturgefälles wirkende Kraft

$$\varphi_2-\varphi_1 = -\frac{1}{\varepsilon (u+v)}\left\{(P-Q)_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}+(K-K')(\vartheta_2-\vartheta_1)\right\}.$$

Sind die Größen noch von ϑ und x abhängig, so läßt sich der Ausdruck nicht allgemein integrieren. Nehmen wir an, daß für die gelösten Ionen noch angenähert die Gasgesetze gelten, so können wir setzen

$$p = n R \vartheta \quad \text{und} \quad \frac{\partial p}{\partial x} = R \left(n \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \vartheta \frac{\partial n}{\partial x} \right)$$

$$q = \nu R \vartheta \quad \text{und} \quad \frac{\partial q}{\partial x} = R \left(\nu \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \vartheta \frac{\partial \nu}{\partial x} \right).$$

Dann wird

$$J = -\varepsilon \left\{ R(X-Y) \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + R \vartheta \frac{\partial (X-Y)}{\partial x} + \varepsilon (u+v) \frac{\partial p}{\partial x} + (K-K') \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right\}$$

und für $J = 0$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{1}{\varepsilon} \left\{ \left(R \frac{X-Y}{u+v} + \frac{K-K'}{u+v} \right) \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + \frac{R \vartheta}{u+v} \frac{\partial (X-Y)}{\partial x} \right\}, \quad (2)$$

wo X, Y, U, V, K, K', ϑ Funktionen von x sind.

Für binäre Elektrolyte mit 1 Anion und Kation vereinfachen sich die Formeln bedeutend.

I. Alle Größen bis auf ϑ sind von x unabhängig, dann wird

$$\varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\varepsilon (u+v)} \left(R(u-v) - (u k - v k') \right)$$

$$= -\frac{(t_2 - t_1)}{\varepsilon (u+v)} \left\{ u (R-k) - v (R-k') \right\}, \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

wenn v und u die Beweglichkeiten des Anions und Kations bezeichnen.

Setzt man n abhängig von ϑ, vernachlässigt die Abhängigkeit von u und v von ϑ und beachtet, daß $n = \nu$ und $\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{\partial \nu}{\partial x}$, so erhält man für unvollkommen dissoziierte binäre Elektrolyte, deren Konzentration noch nicht so groß ist, daß die Ionen und Moleküle sich gegenseitig beeinflussen

$$\varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{1}{\varepsilon} \left\{ (t_2 - t_1) \left(R \frac{u-v}{u+v} - \frac{u k - v k'}{u+v} \right) \right.$$

$$\left. + R \frac{u-v}{u+v} \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \vartheta \, d \lg n \right\} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Zu der Potentialdifferenz im vollständig undissoziierten Falle tritt also noch das Glied

$$R\frac{u-v}{u+v}\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2}\vartheta\,\frac{1}{n}\,\frac{\partial n}{d\vartheta}\,d\vartheta.$$

Sie wird demnach einen größeren oder kleineren Betrag ergeben, je nachdem das Zusatzglied positiv oder negativ ist.

Für solche Elektrolyte, für die $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ ein Maß für den Dissoziationsgrad ist, läßt sich das Integral auswerten. Es sei N die Anzahl der gelösten Moleküle, dann ist

$$n = N\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = N\frac{\lambda_{18}(1+\alpha(t-18)+\beta(t-18)^2)}{\lambda_{\infty_{18}}(1+\alpha'(t-18)+\beta'(t-18)^2)}$$

$$\frac{d\lg n}{dt} = \frac{\alpha+\beta(t-18)}{1+\alpha(t-18)+\beta(t-18)^2} - \frac{\alpha'+\beta'(t-18)}{1+\alpha'(t-18)+\beta'(t-18)}.$$

Wenn man diesen Wert einsetzt, so erhält man nach Zerlegung in Partialbrüche

$$\int_t \frac{\vartheta\,d\lg n}{d\vartheta}\,d\vartheta = 291\int_{t_1}^{t_2} d\lg\frac{1+\alpha(t-18)+\beta(t-18)^2}{1+\alpha'(t-18)+\beta'(t-18)^2}$$

$$+\int_{t_1}^{t_2}\left(2-\frac{1}{2}\,\frac{\frac{\alpha-\sqrt{\alpha^2-4\beta}}{\beta}}{t-18+\frac{\alpha}{2\beta}-\frac{1}{2\beta}\sqrt{\alpha^2-4\beta}}-\frac{1}{2}\,\frac{\frac{\alpha+\sqrt{\alpha^2-4\beta}}{\beta}}{t-18+\frac{\alpha}{2p}+\frac{1}{2p}\sqrt{\alpha^2-4\beta}}\right)d(t-$$

— dem entsprechenden Ausdruck in α' und β'.

Das Integral des letzten Ausdrucks ist

$$2\cdot(t_2-t_1)-\frac{1}{2}\,\frac{\alpha}{\beta}\lg\frac{1+\alpha(t_2-18)+p(t_2-18)^2}{1+\alpha(t_1-18)+\beta(t_1-18)^2}$$

$$-\frac{1}{2}\,\frac{\sqrt{\alpha^2-4\beta}}{\beta}\lg\frac{\left(t_2-18+\frac{\alpha}{2\beta}+\frac{\sqrt{\alpha^2-4\beta}}{2\beta}\right)}{\left(t_2-18+\frac{\alpha}{2\beta}-\frac{\sqrt{\alpha^2-4\beta}}{2\beta}\right)}\;\frac{t_1-18+\frac{\alpha}{2\beta}-\frac{\sqrt{\alpha^2-4\beta}}{2\beta}}{t_1-18+\frac{\alpha}{2\beta}+\frac{\sqrt{\alpha^2-4\beta}}{2\beta}}$$

statt $\sqrt{\alpha^2-4\beta}$ kann man ohne großen Fehler α setzen, da β klein gegen α^2 ist, wie die Zahlenwerte zeigen, und erhält

$$\vartheta \frac{d \lg n}{d\vartheta} d\vartheta = 291 \cdot \lg \frac{(1 + \alpha (t_1 - 18) + \beta (t_1 - 18)^2)(1 + \alpha' (t_2 - 18) + \beta' (t_2 - 18)^2)}{(1 + \alpha (t_2 - 18) + \beta (t_2 - 18)^2)(1 + \alpha' (t_1 - 18) + \beta' (t_1 - 18)^2)}$$

$$+ \frac{1}{2} \frac{\alpha'}{\beta} \lg \frac{t_2 + \frac{\alpha'}{\beta'}}{t_1 + \frac{\alpha'}{\beta'}} - \frac{1}{2} \frac{\alpha}{\beta} \lg \frac{t_2 + \frac{\alpha}{\beta}}{t_1 + \frac{\alpha}{\beta}}.$$

Begnügt man sich mit der 1. Potenz von t bei der Entwicklung, so wird der Ausdruck

$$\left(291 - \frac{1}{\alpha}\right) \lg \frac{1 + \alpha t_2}{1 + \alpha t_1} - \left(291 - \frac{1}{\beta}\right) \lg \frac{1 + \alpha' t_2}{1 + \alpha' t_1},$$

so daß die gesamte Potentialdifferenz ist

$$E = - \frac{t_2 - t_1}{\varepsilon} \left(R \frac{u - v}{u + v} + \frac{u k - v k'}{u + v}\right)$$

$$+ \frac{1}{\varepsilon} \frac{u - v}{u + v} \left\{\left(291 - \frac{1}{\alpha}\right) \lg \frac{1 + \alpha t_2}{1 + \alpha t_1} - \left(291 - \frac{1}{\alpha'}\right) \lg \frac{1 + \alpha' t_2}{1 + \alpha' t_1}\right\} \quad (5)$$

Eine vergleichende Berechnung der Messungen von Donle[1]), die zum Teil kleinere, zum Teil größere Werte als die vorhin gemessenen ergeben, ließ sich nicht durchführen, da die Temperaturkoeffizienten nicht bekannt sind.

Jedenfalls sieht man, daß die elektromotorische Kraft nicht mehr der Temperaturdifferenz proportional und wesentlich von den Temperaturkoeffizienten bei unendlicher Verdünnung und bei der gegebenen Konzentration abhängig ist. Daher kann eine Umkehr der thermoelektrischen Kraft niemals bei Ketten mit verdünnten Lösungen eintreten, wohl aber bei solchen mit konzentrierten Lösungen, bei denen die Temperaturkoeffizienten sich verschieden schnell mit der Konzentration verändern. Ist die Abhängigkeit der Temperaturkoeffizienten von der Konzentration bekannt, so lassen sich solche Umkehrpunkte vorher berechnen. Der Einfluß der Potentialdifferenzen an den Berührungsstellen ist bei gleichartigen, in der Konzentration nicht zu verschiedenen Elektrolyten relativ gering.

[1]) l. c.

§ 12.

Ketten mit Metallelektroden auf verschiedener Temperatur.

Auch bei solchen Ketten, die nach dem Schema

$$\text{Me}\,|_{\vartheta_1}\,\text{Metallsalz}\,|_{\vartheta_2}\,\text{Me od. Me Mesalz (unlösl.) Salz mit ders. Säure Mes}\,|_{\vartheta_2}\,\text{Me}$$

zusammengesetzt sind, müssen im Temperaturgefälle Kräfte auftreten, die sich zu den Größen, die an den Berührungsflächen sich zeigen, addieren oder subtrahieren. Die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle stellt sich nach Nernst[1]) so dar:

$$E = R\,\vartheta_1 \lg^n \frac{C_1}{c_1} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

C_1 ist die Lösungstension, c_1 die vorhandene Ionenkonzentration. Die thermoelektrische Kraft einer solchen Kette mit umkehrbaren Elektroden wird dann

$$E_2 - E_1 = R\left(\vartheta_2 \lg^n \frac{C_2}{c_1} - \vartheta_1 \lg \frac{C_1}{c_1}\right) + A_1 \quad \ldots\ldots \quad (7)$$

wenn A_1 die in dem Temperaturgefälle wirkende Potentialdifferenz bedeutet. Schaltet man zwei gleichkonzentrierte Thermoelemente mit Elektroden derselben Art, die sich paarweise in beiden Ketten auf gleichen Temperaturen, ϑ_1 und ϑ_2, befinden, gegeneinander, so erhält man, wenn in beiden Ketten sich verschiedene Lösungen befinden, die je nach der Natur der Elektroden dasselbe Anion oder Kation in gleicher Konzentration enthalten, für die auftretende Potentialdifferenz

$$P = A_1 - A_2 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

gleich der Differenz der in den Temperaturgefällen wirkenden Kräfte, da die Kräfte an den Elektroden nach (7) und (6) gleich und einander entgegengesetzt gerichtet sind. Messungen an solchen Ketten mit Elektroden aus Kadmiumamalgam in Lösungen von Kadmiumsalzen sind von A. Hagenbach[2]) gemacht. Aus seinen Zahlen ergibt sich für die Temperaturdifferenz 70°, wenn man die Messungen in hohen Verdünnungen außer acht läßt,

[1]) Nernst, Theor. Chem, 5. Aufl., 1907, p. 736.

[2]) A. Hagenbach, Wied. Ann. 58, p. 21, 1896, Tab. p. 32/33.

da dort die Versuchsfehler die hier in Betracht kommenden Größen übersteigen, wie man erkennt, wenn man 2 Messungen gleicher Art vergleicht und die durch die verschiedene Ausgangstemperatur bedingten Abweichungen vernachlässigt, aus der Tabelle IX für eine Verdünnung v = 100 l für

	$A_1 - A_2$
$CdSO_4 - CdCl_2$	$+ 72{,}6 \times 10^{-4}$
$CdBr - CdCl_2$	$+ 37{,}7 \times 10^{-4}$
$CdCl_2 - CdJ_2$	$+ 45{,}9 \times 10^{-4}$
$CdCl_2 - Cd(NO_3)_2$	$+ 50{,}6 \times 10^{-4}$
$PbCl_2 - Pb(NO_3)_2$	$+ 48{,}7 \times 10^{-4}$

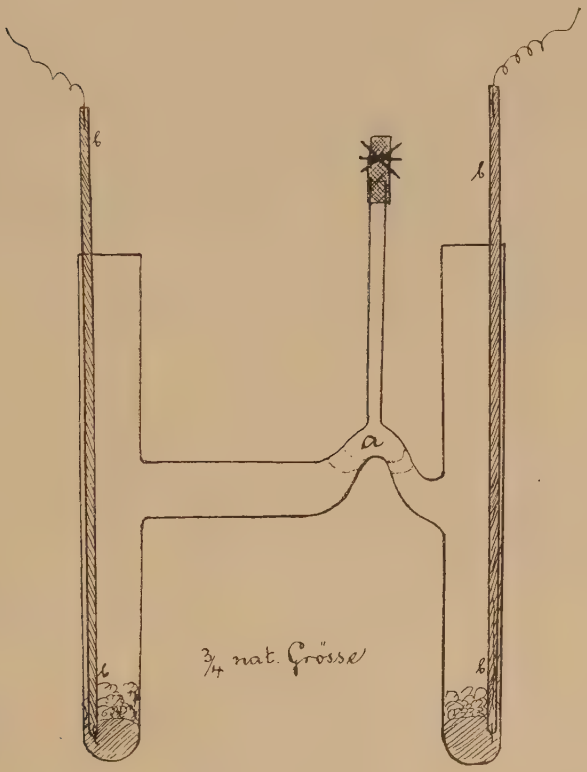


Fig. 4.

Die Kräfte stimmen der Größenordnung und der Richtung nach mit den von uns gemessenen Werten an verschiedenen Säuren überein.

Um einen strengeren Vergleich zu ermöglichen, wurden Messungen an Ketten mit $Hg\,Hg_2\,Cl_2$ und $Hg\,Hg_2\,J_2$ Elektroden angestellt, wie solche schon zum Teil von Nernst[1]) gemacht worden sind. Die Handhabung des benutzten Apparates ist aus der Figur 4 ersichtlich. An der Stelle a war die heiße und kalte Lösung durch eine hineingeblasene Luftblase bis zur Messung voneinander getrennt. Durch die unteren zugeschmolzenen Enden der Rohre b gingen Platindrähte, die in das Elektrodenquecksilber eintauchten. Die Rohre selbst waren bis oben mit Quecksilber gefüllt, wo ein Kupferdraht eintauchte. Waren beide Stellen auf gleicher Temperatur, so trat nur die im Temperaturgefälle des Quecksilbers wirkende elektromotorische Kraft zu der zu messenden hinzu, die wegen ihrer relativen Kleinheit vernachlässigt werden konnte. Es wurden immer zwei Ketten gegeneinandergeschaltet gemessen und eine einzeln. Die wegen Mangels an Zeit etwas unsicheren Versuche lassen an Genauigkeit manches zu wünschen übrig, da die am Anfang vor dem Versuch gemessene Potentialdifferenz niemals gleich der am Schluß gefundenen war, wenn beide Elektroden in dasselbe Temperaturbad getaucht wurden. Immerhin genügten sie, um die im Temperaturgefälle wirkenden elektromotorischen Kräfte der Größenordnung und Richtung nach festzulegen.

Resultate.

t_1	t_2	$t_1 - t_2$	$P \cdot 10^{+4}$	a
		K Cl ← Na Cl		
10,7	35,8	25,3	0,20	0,008
10,4	44,3	33,9	0,30	0,0085
		K Cl → H Cl		
10,9	38,8	27,9	86,2	3,09
10,9	41,3	30,4	91,5	3,01
		Rb Cl → H Cl		
12,1	34,0	21,9	67,1	3,06
12,7	49,4	36,7	112,4	3,06

[1]) Nernst, l. c.

Kl Cl (von kalt zu warm)

t_1	t_2	$t_1 - t_2$	$P \cdot 10^{+4}$	a
10,7	35,8	25,3	222	8,77
10,4	44,3	33,9	305	9,00

Rb Cl

12,7	49,4	36,7	322,6	8,80
12,1	34,0	21,9	194,0	8,85

Li Cl

11,1	31,0	19,9	194,4	9,77
10,8	40,9	30,1	290,0	9,62

Rb J ← K J

10,7	41,4	30,7	18,75	0,61
10,0	34,05	23,05	13,93	0,60

Rb J (von kalt zu warm)

11,7	43,1	31,4	358,5	11,41
10,7	41,4	30,7	349,0	11,35

Li J (von kalt zu warm)

10,8	41,1	30,3	387,4	12,75
10,0	33,45	22,45	294,3	12,92

Ein Vergleich mit den früher gewonnenen Zahlen lehrt, daß sie sowohl der Größe als der Richtung nach übereinstimmen. Außerdem ordnet sich Rb in die Reihe entsprechend seiner Stellung im periodischen System ein. Daher steht zu vermuten, daß es mit den übrigen Metallen ähnlich sein wird. Diese Versuche liefern daher einen schlagenden Beweis für die Nernstschen Anschauungen.

Beispiel.

K Cl → H Cl

Methode I
a = 3,05

Methode II
a = 3,1
(nach Abzug der Kräfte
an den Berührungsstellen)

Es bietet sich nun eine Möglichkeit, die Summe der Konstanten K und K′ zu berechnen. Nach (3) ist

$$\varphi_2 - \varphi_1 = -\frac{(t_2 - t_1)}{\varepsilon\,(u+v)}\,,\ \left\{u\,(R-k) - v\,(R-k')\right\}$$

wenn man die Abhängigkeit der Beweglichkeiten von der Temperatur vernachlässigt, was zulässig ist, da die Temperaturkoeffizienten klein sind. Setzt man $\frac{v}{u+v} = n$ und bezieht alles auf Volt, so erhält man

$$\varphi_2 - \varphi_1 = -(t_2 - t_1)\left\{R - k - n\left(2R - (k+k')\right)\right\}$$

und für 1° Temperaturdifferenz

$$(\varphi_2 - \varphi_1)_1 = E = n_1\,y_1 - (R - k_1),$$

wo $y_1 = 2R - (k_1 + k_1')$ gesetzt ist. Für die Differenz zweier Kräfte ergibt sich

$$E_2' \text{ (an der kalten Stelle)} = n_1 y_1 - n_2 y_2 - (y_1 - y_2)$$
$$= -(1 - n_1)\,y_1 + (1 - u_2)\,y_2.$$

Wenn man 4 Elektrolyte, immer je zwei mit demselben Anion und je zwei mit demselben Kation, paarweise gegeneinander schaltet, so erhält man folgende 4 Gleichungen:

$$E_{21} = -(1 - n_1)\,y_1 + (1 - n_2)\,y_2$$
$$E_{43} = -(1 - n_3)\,y_3 + (1 - u_4)\,y_4$$
$$E_{31} = n_1 y_1 - n_3 y_3$$
$$y_1 - y_3 = y_2 - y_4$$

$$y_1 = \frac{(1 - n_2)\,(n_4 - n_3)\,E_3 - (1 - n_2)\,n_3\,E_2 + n_3\,(1 - n_4)\,E_1}{(1 - n_2)\,n_1\,(n_4 - n_3) - n_3\,(1 - n_4)\,(n_2 - n_1)},$$

aus denen man die yi berechnen kann, wenn die zugehörigen Werte genau genug bekannt sind, was bisher jedoch meist nicht der Fall ist. Es gehen in die Lösung die Differenzen zweier Überführungszahlen hinein, die oft nahe gleich groß sind, so daß ein kleiner Fehler das ganze Resultat unsicher macht. Man kann deshalb dazu nur solche Elektrolyte benutzen, deren Überführungszahlen einigermaßen verschieden sind. Aus den gewonnenen Zahlen lassen sich hier nur die in Betracht kommenden Größen für K Cl Li Cl, K J Li J berechnen. Doch auch sie sind mit großen Unsicherheiten behaftet, da ein kleiner Fehler der Überführungszahl und auch der gemessenen elektro-

motorischen Kräfte schon einen bedeutenden Einfluß zeigt. Durch Berechnung wurden für die yi gefunden:

Elektrol.	N_{18}	yi	K + K'
Li Cl	0,670	6,91	— 5,19
NH_4 Cl	0,501	5,70	— 3,98
Na Cl	0,604	7,90	— 6,18
K Cl	0,503	6,24	— 4,52
Rb Cl	0,500	6,40	— 4,68
H Cl	0,165	7,43	— 5,71
K J	0,506	5,83	— 4,11
Li J	0,700	6,50	— 4,78
KOH	0,740	9,20	— 7,48

Die gewonnenen Werte sind durchaus unsicher, offenbar zu groß, da die dazu verwandten Zahlen, insbesondere die aus den Messungen mit einem Elektrolyten entnommenen, nicht genau genug sind.

Weiterhin könnte man aus den Messungen auf die Richtung der Kraft schließen. Infolge der durch das Soretphänomen hervorgerufenen Konzentrationsänderung an den Elektroden muß bei der beobachteten Richtung der Potentialdifferenz diese zunehmen, da die Konzentration an der warmen Stelle abnimmt und an der kalten Stelle zunimmt, und daher die Potentialdifferenz an der warmen Stelle größer, an der kalten kleiner wird. Da nun aber stets eine dauernde Abnahme der elektromotorischen Kraft mit der Zeit beobachtet wurde, so scheint es, als ob diese im wesentlichen von der Kraft im Temperaturgefälle herrührt. Darnach ist es wahrscheinlich, daß der Strom bei Kurzschluß von kalt zu warm fließen würde in der Lösung.

Aus der zeitlichen Abnahme der elektromotorischen Kraft in diesen Ketten könnte man eine zweite Methode zur Bestimmung von K und k' gewinnen. Ist $n = n_{18}(1 + \alpha(t - 18))$, so wird die Kraft im Temperaturgefälle

$$\varphi_2 - \varphi_1 = -\left[R - k - n_{18}\left(2R - (k + k')\right)\right](t_2 - t_1) + \left\{\left(2R - (k + k')\right) \cdot n_{18} \cdot \alpha \frac{(t_2 + t_1 - 36)}{2}(t_2 - t_1),\right.$$

an der Stelle T_2 nach (6)

$$\varphi = R\,T_2 \lg \frac{C_2}{c_2},$$

ebenso an der Stelle T_1

$$\varphi' = R\,T_1 \lg \frac{C_1}{c_1},$$

insgesamt

$$E_{21} = R\,T_2 \lg \frac{C_2}{c_2} + \varphi_2 - \varphi_1 - R\,T_1 \lg \frac{C_1}{c_1}.$$

Nach Einstellung des Soretphänomens wird

$$E_{21}' = R\,T_2 \lg \frac{C_2}{c_2'} + (\varphi_2 - \varphi_1)' - R\,T_1 \lg \frac{C_1}{c_1'}.$$

Schaltet man beide Ketten gegeneinander, so erhält man für die Differenz, wenn man dafür gesorgt hat, daß z. B. $c_2' = c_2$ bleibt, und berücksichtigt, daß

$$(\varphi_2 - \varphi_1)' = -\frac{k - k'}{2}(t_2 - t_1)$$

$$\lg \frac{c_1'}{c_2'} = \lg \frac{c_1'}{c_1} = \left(1 - \frac{k + k'}{2R}\right) \lg \frac{T_2}{T_1}$$ [1])

nach Einstellung des Soretphänomens ist,

$$\Delta = \frac{1}{2}\left(2R - (k + k')\right) T_1 \lg \frac{T_2}{T_1} + (t_2 - t_1)\, n_{18} \cdot \left(1 + \alpha\,(t_1 + t_2 - 36)\right)$$

$$- \left(R - \frac{3k - k'}{2}\right)(t_2 - t_1),$$

einen Ausdruck, der mit den früher gewonnenen gestattet, k und k' zu berechnen.

Ebenso ist es möglich, aus den Konstanten des Soretphänomens $k + k'$ zu berechnen und damit auch die elektromotorischen Kräfte. Es war nach (9)

$$E_2' = -(1 - n_1)\, y_1 + (1 - n_2)\, y_2.$$

Ferner ist

$$\lg \frac{c_1}{c_2} = \frac{y}{2R} \lg \frac{T_2}{T_1}$$

oder

$$y = \frac{2R \lg \dfrac{c_1}{c_2}}{\lg \dfrac{T_2}{T_1}},$$

---

[1]) Duane, l. c., 396, 397.

so daß man für dasselbe Temperaturintervalle erhält für Ketten mit demselben Anion

$$E_{2_1} = \frac{2R}{\lg \frac{T_2}{T_1}} \left((1 - n_2) \lg \frac{c_1'}{c_2'} - (1 - n_1) \lg \frac{c_1}{c_2} \right)$$

und

$$E_{2_1} = \frac{2R}{\lg \frac{T_2}{T_1}} \left(n_1 \lg \frac{c_1}{c_2} - n_2 \lg \frac{c_1'}{c_2'} \right)$$

mit demselben Kation, daraus berechnet sich für

		ber.	gef.	
Na Cl	H Cl	+ 1,94	+ 3,1	$. 10^{-4}$
Na Cl	Na OH	— 0,88	— 3,8	$. 10^{-4}$

Übereinstimmung ist der Größe und Richtung nach vorhanden, jedoch dem zahlenmäßigen Wert nach völlig unbefriedigend, wenn man noch in Betracht zieht, daß wegen der unvollkommenen Dissoziation der Wert des Konzentrationsverhältnisses etwas größer sein wird, als berechnet. Es wird der Wert des Konzentrationsverhältnisses bei letzterem zunehmen, wenn die Dissoziation mit steigender Temperatur zunimmt, oder abnehmen im entgegengesetzten Falle. An den höher temperierten Stellen wird der osmotische Druck infolge erhöhter Dissoziation steigen. Daher werden mehr Ionen nach den kälteren Stellen wandern, die sich dort wieder zum Teil zu Molekülen zusammenschließen. Nach langer Zeit muß sich schließlich ein Gleichgewichtszustand herausstellen, bei dem das Ionenverhältnis dem bei vollständig dissoziierten Elektrolyten entspricht, und der Dissoziationsgrad entsprechend der herrschenden Temperatur ist. Das Konzentrationsverhältnis muß dann durch das Gleichgewicht zwischen den Kräften des Temperaturgefälles und des osmotischen Druckes bestimmt sein. Jedenfalls nimmt bei schwächer dissoziierenden Elektrolyten das Konzentrationsverhältnis stark mit der Konzentration zu[1]). Um die beobachteten elektromotorischen Kräfte zu erklären, müßte, wie auch die vorhin berechneten Werte für $k + k'$ wahrscheinlich machen, das Konzentrationsverhältnis zum Teil beträchtlich größer sein, falls man nicht annehmen will, daß

[1]) Arrhenius, Duane, l. c., p. 396.

in Temperaturgefällen auch bei Elektrolyten Elektrizitätsbewegungen unabhängig von der Masse stattfinden. Weitere Messungen des Soretphänomens könnten darüber Klarheit verschaffen.

Wärmeleitung.

§ 13.

Die Wärmeleitungsfähigkeit von Salzlösungen und Säuren ist stets kleiner gefunden als die des Wassers, während die Salze selbst ein größeres Leitvermögen besitzen. Da das Wärmeleitvermögen meist an einem Temperaturgefälle gemessen wurde, so müssen die Kräfte, die im Temperaturgefälle wirken, in Rechnung gebracht werden, die ein Hinaufwandern der gelösten Stoffe nach Stellen niederer Temperatur verursachen. Es wird demnach ein Teil der Wärme dazu verbraucht, die Arbeit gegen die Reibung zu leisten und die in das benachbarte Volumelement eintretenden Stoffe auf die Temperatur, die dort herrscht, zu bringen. Daher muß das Wärmeleitvermögen stets kleiner sich ergeben, als seinem wahren Wert entspricht, und langsam mit der Zeit zunehmen. Nach dem Eintreten des Soretschen Phänomens wird es erst seinen wahren Wert erreicht haben. Das Wärmeleitvermögen muß infolgedessen proportional mit der gelösten Menge abnehmen, und diese Abnahme muß additiv sein.

Die durch die wandernden Salzmengen bedingte scheinbare Verminderung der Wärmeleitfähigkeit ist offenbar, wie eine kurze Rechnung zeigt, zu klein, um den von G. Jäger[1]) gemessenen Unterschied zwischen der Wärmeleitfähigkeit des Wassers und der Salzlösungen zu erklären. Wäre es möglich, die geringe Zunahme des Wärmeleitvermögens mit der Zeit zu messen, so hätte man eine dritte Methode zur Bestimmung der Konstanten k und k'.

---

[1]) G. Jäger, Wien. Ber. 99, p. 245, 1891.

Zusammenfassung.

a) Es wurden die thermoelektrischen Kräfte von verschiedenen Elektrolyten, die gegeneinander geschaltet waren, gemessen und gezeigt, daß sie der Temperaturdifferenz proportional und von der Konzentration nahezu unabhängig sind.

b) Die Kräfte ordneten sich für Elektrolyte mit demselben Anion in eine Reihe, die der Stellung des Kations im periodischen System im allgemeinen entspricht.

c) Der Strom fließt im allgemeinen von der kälteren zur wärmeren Stelle, wenn das Element kurzgeschlossen ist.

d) Es wurde der Versuch gemacht, die Konstanten k und k' der Nernstschen Theorie zu berechnen. Dabei zeigte sich, daß die vorliegenden Messungen des Soretphänomens keine genügende Erklärung geben.

Die Arbeit wurde in dem Laboratorium der Oberrealschule zu Rixdorf-Berlin ausgeführt.

Für die liebenswürdige Förderung der Arbeit und Überlassung der notwendigen Meßinstrumente spreche ich auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. Nernst meinen ergebensten Dank aus.

Auch bin ich den städtischen Behörden von Rixdorf für die Überlassung des Raumes zu Dank verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Emil Podszus, evangelischer Konfession, geb. am 21. Januar 1881 zu Königsberg i. Pr. als Sohn des Gendarmen August Podszus, legte die Reifeprüfung Ostern 1900 an dem Kgl. Luisen-Gymnasium zu Memel ab. Darauf studierte ich 7 Semester an der Universität Königsberg Mathematik und Naturwissenschaften und bestand am 8. Juli 1904 das Examen pro facultate docendi. Vom 1. April 1902 bis 1. Oktober 1904 war ich als Assistent am Physikalischen Kabinett der Universität Königsberg tätig. Vom 1. April 1906 wurde ich als Oberlehrer in Rixdorf angestellt. Das Examen rigorosum bestand ich am 20. Juli 1908.

Ich hörte Vorlesungen in Königsberg bei den Herren: Blochmann, Busse, Haendke, Lossen, Meyer, Müller, Pape, Schönflies, Volkmann, Walter;

später in Berlin: Bodenstein, Nernst.

Allen meinen hochverehrten Herren Lehrern spreche ich auch hier meinen Dank aus.